

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-17579

⑬ Int. Cl.⁴
C 07 C 57/05
// B 01 J 23/84

識別記号 庁内整理番号
6670-4H
7059-4G

⑭ 公告 昭和62年(1987)4月18日

発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 アクリル酸の製造法

⑯ 特 願 昭54-149871

⑰ 公 開 昭56-73041

⑱ 出 願 昭54(1979)11月19日

⑲ 昭56(1981)6月17日

⑳ 発 明 者 門 脇 幸 重 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内
㉑ 発 明 者 猿 丸 浩 平 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内
㉒ 発 明 者 芝 野 毅 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所
内
㉓ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉔ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外1名
審 査 官 山 賀 敏 雄

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 プロピレン、分子状酸素およびスチームを含む混合ガスを第一段接触酸化反応に付してプロピレンを主としてアクロレンに転化させ、第一段接触酸化反応生成ガスを第二段接触酸化反応に付してアクロレンを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法において、この酸化を下記の条件の下で実施することを特徴とする、アクリル酸の製造法。

A 少なくとも第一段接触酸化反応を、下記の通りに定義される反応帯域中で実施すること。

- (1) この反応帯域は、ガスの流れる方向に延びた細長い単位反応帯域の複数個を並列に結合したものからなること。
- (2) この単位反応帯域は、酸化触媒充填層からなる反応部とその下流側に隣接する固体不活性材料の充填層からなる冷却部とからなること。
- (3) この反応部と冷却部とは、それぞれ独立に温度が制御しうること。

B 第一段接触酸化反応に付すべきガスが、下記の条件にあること。

分子状酸素/プロピレンモル比=1.17~1.66

スチーム/プロピレンモル比 ≤ 4

プロピレン濃度=7~15%

ガス圧力=0.4~1.5kg/cm²(ゲージ)

C 第一段接触酸化反応により上記単位反応帯域の反応部で生成したガスを、上記冷却部において280°C以下に急冷すること。

D このようにして得られた第一段接触酸化反応生成ガスを第二段接触酸化反応に付すに当り、この第二段接触酸化反応に付すべきガスが分子状酸素とスチームとの混合ガスの添加によつて下記の条件にあること(但し、組成は第一段接触反応に付すべきガスとの合計量基準である)

分子状酸素/プロピレンモル比=1.75~2.5
スチーム/プロピレンモル比=1~5

15 ガス温度=280°C以下

発明の詳細な説明

(I) 発明の背景

本発明は、プロピレンの二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法に関する。さらに具体的には、本発明はプロピレンを高濃度で酸化してアクリル酸を製造する方法に関する。

アクリル酸の製造方法として、プロピレンを空気をを用いて二段階に気相で接触酸化する方法は公知であり、既に工業化されている。この場合の第

一段ではプロピレンを空気とスチームまたは窒素等の不活性ガスと混合して供給してプロピレンを主としてアクロレンと副生量のアクリル酸に転化させ、この出口ガスは生成物を分離することなく、第二段の反応器へ供給する。このとき、第二段で反応させるに要する酸素或はスチームを新に加えて、第二段へ供給する方法も公知である。第二段ではアクロレンが主としてアクリル酸に転化される。生成したアクリル酸は、一般には冷却され、水溶液としてガス流から分離回収され、引続く精製工程で抽出蒸留等の操作を経て単離される。或は、第二段出口ガス流は予冷されたのち、適当な溶剤でアクリル酸を吸収して分離する方法も提案されている。

この接触酸化に於て原料ガスの一成分であるスチームはアクロレンをアクリル酸へ酸化する第二段の触媒作用上必要とされるが、その他にプロピレン或はアクロレンが酸素と混合されて爆発性ガスを形成するから、これを回避する為に希釈剤の役割を持つ。しかし、希釈剤としてスチームを多量に用いれば、常法の冷却凝縮によるアクリル酸回収ではアクリル酸水溶液が希薄となり、アクリル酸の分離コストが増大するか、回収ロスが増加する等の不利があり、またスチームコスト自体高価であるので、いずれにしても不経済である。

この為、爆発組成物の形成を回避する為の希釈剤として、第二段反応器の出口ガスから冷却或は溶剤回収等によつてアクリル酸及び水等を回収分離した後の廃ガス（これは主として窒素、炭酸ガス、一酸化炭素等からなるが、反応条件によつては、未反応プロピレン、アクロレン、酸素等を含む）を一部リサイクルしてスチームに代替して用いる方法も提案されている。例えば、特公昭53-30688号、特開昭52-108917号、特開昭53-15314号各公報に反応廃ガスを第一段入口へリサイクルする方法が開示されており、特開昭51-36415号公報では廃ガスを第一段と第二段へ分割してリサイクルする方法が開示されている。

一方、これらのプロセスに於いては、その酸化触媒の性能が経済性を大きく支配するので、各段の触媒については数多くの提案がなされている。

例えば第一段のプロピレンをアクロレンへ酸化する触媒としては特公昭47-17711号、同47-27490号、同47-41329号、同47-42241号、同47

-42813号、同48-1645号、同48-4763号、同48-4764号、同48-4765号等各公報に、また第二段のアクロレンをアクリル酸へ酸化する触媒としては、特公昭44-12129号、同48-19296号、同49-169号、同49-11371号、同52-10432号、同52-31326号、特開昭46-2011号、同47-8360号、同49-43922号、同49-6117号、同49-124016号、同49-133317号、同50-25520号、同50-93918号、同52-23589号、同52-29483号、同52-29484号等各公報に開示されている。これらのうちの多くは目的物の単流収率が90%程度或はそれ以上の高収率であることが示されており、現在では各段の目的物収率の面では経済的に実施するのに一応充分高い値が得られていると考えられる。

しかしながらアクリル酸を経済的に製造する目的に対し、現在の技術は必ずしも満足し得るものではない。その一つの重要な因子は、反応原料組成に関してである。すなわち、先ず、第一段でプロピレンを酸化してアクロレンを生成させるのに理論的には酸素が等モル量あれば足りる訳で、他の制約がなければ例えばプロピレンに対して4.76倍容量の空気を用いればよいから、混合ガス中のプロピレン濃度としては17.4%の混合ガスが用いられることになる。これに対して実際にはプロピレン濃度は4~7%の範囲が多用されているから、その差だけ余分のガスが反応器へ供給されていると云える。第二段へ供給する原料ガスは第一段で生成したアクロレンを、アクリル酸に転化するのに要する酸素（理論的にはアクロレンの1/2モルの酸素）と、触媒作用上同等モル程度以上のスチームとが必要である。従つて、第一段原料ガスを限界的組成とした場合は、中間段階で酸素とスチームの補給が必要である。しかし、工業的方法をこのような理想に近づける為には種々の困難を伴い、それなりの技術的打策が必要である。その一つは、触媒の選択性を100%目的物へ近づけることであり、二つにはプロセス面の安全策である。

高濃度プロピレンの原料ガスを第一段へ供給し、その出口で酸素及びスチームを補給して第二段へ供給してアクリル酸を製造する方法は、特開昭50-25521号公報で公知である。同公報によれば、特定の原料ガス組成及び触媒を用いて高い空時収量で目的物が得られたことが記されている。

5

6

しかしながら、本発明者らの知るところによれば、この方法は熱除去の面に無理があるようであり、また安全上の対策が何ら構じられていないので、これを工業装置に適用することは不可能である。

プロセス面での安全上の問題は、プロピレン、アクロレン等の爆発性組成物の形成を避けること及び第一段出口に於いてアクロレンの自動酸化による暴走的燃焼反応が起る危険があるのでこれを防止又は抑制すること、にある。爆発性組成を回避する手段として一般にはスチーム、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを混合して爆発限界外組成とすることが行なわれている。この爆発限界は温度、圧力、希釈ガス等によつて変化するから、条件の選択が重要である。

一方、第一段出口に於けるアクロレンの燃焼対策としては、例えば次のような提案がある。すなわち、特開昭49-132007号公報では反応生成ガスを反応帯域の出口から直接接合されている熱交換帯域に直接導入し、水を用いて200~300℃に冷却する
20 方法、特開昭51-36415号公報では空気及び廃ガスを第一段階の後方で触媒帯域から出た直後の反応ガス混合物に150~320℃の混合温度までの迅速な冷却下に添加混合する方法、或は特開昭53-15314号公報では酸素濃度を規制してプロピレン濃度の1.2~1.6倍モルの範囲に調整する方法、
25 等が公知である。

しかし、特開昭49-132007号公報の方法では、熱交換帯域の管内で充分冷却されるまでの間に、アクロレンが燃焼すること、特開昭51-36415号公報の方法では空気及び廃ガスを反応ガス混合物に添加するか、これらが充分に混合されて冷却されるまでの間の同様のアクロレン燃焼が起ること、特開昭53-15314号公報の方法ではプロピレン酸化に所要の酸素より過剰の酸素が用いられて
35 いるから残存酸素は必ず存在し、このような条件下ではアクロレン燃焼を実質的に抑えることは出来ないこと、等の問題点がある。

このように、これらの提案はそれぞれに一応の効果を持つものではあるが、その効果は完全であるとはいえず、工業装置に適用する場合は未だ不十分である。

II 発明の概要 要 旨

本発明者らは、プロピレンを接触酸化してアクリル酸を製造する方法に関して工業的に安全かつ経済的な方法を確認すべく、酸化工程に関する基礎的事項、すなわち酸化触媒の特性の解明、爆発
5 限界の精測、アクロレンの自動酸化速度の測定等を行なつた結果、幾つかの新事実を見出した。

本発明はこの新事実を基礎として得られたものであり、特定の限定された条件下でプロピレンの高濃度酸化を行なうことからなるものである。

従つて、本発明によるアクリル酸の製造法は、プロピレン、分子状酸素およびスチームを含む混合ガスを第一段接触酸化反応に付してプロピレンを主としてアクロレンに転化させ、第一段接触酸化反応生成ガスを第二段接触酸化反応に付してア
15 クロレンを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法において、この酸化を下記の条件の下で実施すること、を特徴とするものである。

A 少なくとも第一段接触酸化反応を、下記の通りに定義される反応帯域中で実施すること。

(1) この反応帯域は、ガスの流れる方向に延びた細長い単位反応帯域の複数個を並列に結合したものからなること。

(2) この単位反応帯域は、酸化触媒充填層からなる反応部とその下流側に隣接する固体不活性材料の充填層からなる冷却部とからなること。

(3) この反応部と冷却部とは、それぞれ独立に温度が制御しうること。

B 第一段接触酸化反応に付すべきガスが、下記の条件にあること。

分子状酸素／プロピレンモル比=1.17~1.66

スチーム／プロピレンモル比 \leq 4

プロピレン濃度=7~15%

35 ガス圧力=0.4~1.5kg/cm²(ゲージ)

C 第一段接触酸化反応により上記単位反応帯域の反応部で生成したガスを、上記冷却部において280℃以下に急冷すること。

D このようにして得られた第一段接触酸化反応生成ガスを第二段接触酸化反応に付すに当り、この第二段接触酸化反応に付すべきガスが分子状酸素とスチームとの混合ガスの添加によつて下記の条件にあること。但し、組成は第一段接触酸化反応に付すべきガスとの合計量基準であ

7

8

る。

分子状酸素／プロピレンモル比＝1.75～2.5

スチーム／プロピレンモル比＝1～5

ガス温度＝280℃以下

効 果

5

本発明によれば、従来法では4～7%程度であつたプロピレン濃度を7～15%と高めることができ、空時収量の増大が実現できる。プロピレン濃度が高く、反応装置に流通するガス量が少ないので、圧力損失が少なく、ともに低圧の反応が可能であり、また空間速度の小さい反応条件が空時収量の低下を伴わずに採用することができる。これらの効果は、直接にはユーティリティコストの低減に寄与するか、低圧反応が可能であることは触媒粒子内の拡散抵抗が低減されて選択性が向上するということであり、また空間速度が小さくできるということは目的物の単流収率を上げることかできる、この外に反応温度を下げることもできる、このため反応部出口の冷却が容易であるということを意味する。

20

また、本発明方法ではスチーム使用量が少なく、特に第一段反応ではスチームを使用しなくてもよいほどであるので、スチームを別途つくらずに原料空気を適当な温水と接触させて蒸気圧相当量を同伴させて所要スチームを得ることもできる。そのうえ、スチーム使用量が少ないことに相当して生成アクリル酸水溶液の濃度が高く、その結果、アクリル酸の分離コストが低減される。

プロピレンの二段酸化の場合は第一段反応後にアクロレンの自動酸化の抑制が重要であるが、アクロレンの自動酸化の詳細は不明であつたところ、この反応が温度に対する依存性が極めて大きいことが判明した結果、本発明により特別に配慮された第一段反応装置を使用することにより効果的に急冷が実現できるので、他の要件とあいまつて、アクロレンの自動酸化による暴走的燃焼反応の危険は完全に除かれている。

35

Ⅲ．発明の具体的説明

1 第一段反応装置

1 多管式熱交換器型構造

40

本発明方法は、その第一段反応を実施する反応帯域に一つの特徴を有する。これを使用装置の面からいへば、装置に特徴があるということである。

本発明の第一段反応に使用する装置は、先ず、所謂多管式熱交換器型のものである。多管式熱交換器型反応器はそれ自体公知のものであつて、多管式熱交換器の冷却管に相当する複数の管の各々の内部には酸化触媒充填層が收容されて細長い単位反応帯域を形成して、そこを所謂管内流体として被酸化ガスが流通し、一方このような管の複数本からなる管束の外側を所謂胴側流体として適当な熱媒体たとえば液状熱媒体が流れて反応温度の維持が行われる（熱媒体は、外部熱交換器を経て循環されるのがふつうである）。

このような触媒充填管の複数本を並列に接続したものが、第一段接触酸化反応の反応帯域を形成する。

(2) 反応部

上記の触媒充填管中の触媒充填層が反応部を形成する。

本発明は使用する酸化触媒に特徴を有するものではなく、従つてプロピレンをアクロレンに高い収率で気相酸化することができる触媒はいずれも本発明で使用する事ができる。そのような触媒の具体例のいくつかは、前記した諸公報に開示されている。

本発明で使用するのに特に適当な触媒は、たとえば反応温度280～350℃でアクロレンとアクリル酸との合計の単流収率が約88%以上、好ましくは約90%以上、の成績が得られるものである。このような触媒はMoおよびBiを含む多成分触媒のなかから選ぶことができるが、たとえば下記の組成で表わされるものである（特願昭54-8766号明細書、特開昭55-102536号）参照。

$\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Fe}_e\text{Na}_f\text{Mn}_g\text{B}_h\text{K}_i\text{Si}_j\text{O}_k$

ここで、a～xは各元素の原子比を表わし、a＝12としたとき下記の値をとる。

b＝4～7

c＝0.05～5

d＝0.05～5

e＝0.05～2

f＝0～1

g＝0～1

f＋g＝0.01～1

h＝0.02～2

$i = 0 \sim 1$

$j = 6 \sim 48$

x = 酸素以外の元素の原子価を満足させる数

なお、必要に応じて触媒充填層は冷却部 5
(詳細後記) で使用するような固体不活性材料の充填材で希釈されていてもよく、また触媒充填層の上流側に同様な固体不活性材料の充填層を設けてガスの子熱部とすることもできる(詳細後記)。また、触媒充填層は、そ 10
こを流れるガスの方向に関して触媒活性が異なるものであつてもよい。むしろ、空時収量を大きくとるため発熱の大きい触媒充填層入口から中央部にかけて単位容積当りの触媒活性が低いことは、反応の選択性の面でも触媒 15
寿命の面でも有効である。そのような触媒活性分布を得るには、触媒充填層を入口部から出口部へかけて活性を順次高めた数種の触媒で構成するか、上記のような希釈剤を賦存量を変えつつ配合するか、によればよい。 20

触媒粒子は使用する反応管の内径との関連において適当なガス抵抗および接触表面積を与えるようにその粒径が決められるべきであるが、一般に $2 \sim 8 \text{ mm}$ 粒度がふつうである。 25

(3) 冷却部

反応帯域に関する本発明の最も大きな特色は、単位反応帯域ないし各反応管内に上記のような反応部に隣接してその下流側に固体不活性材料の充填層を設けて冷却部としたこと 30
である。この固体不活性材料の充填からなる冷却部は、反応部から流出する第一段反応生成ガスを直ちに急冷しうるように、反応部とは独立に温度を制御するものとする。(詳細後記)。 35

このような冷却部を構成すべき固体不活性材料は、接触酸化反応温度近傍の温度で気相のプロピレン、アクロレンおよびアクリル酸に対して実質的に反応活性を持たないものであればいずれの材料も使用可能である。具体的には、 α -アルミナ、アラシウム、ムライト、カーボアラシウム、ステンレススチール、銅、アルミニウム、セラミツク、その他の材料からなるもので外表面積の大きい形状のも

の、たとえば小球、リング、小片、線条、網、帯材、その他の形状のもの、がある。

このような固体不活性材料の充填層は、酸化触媒の充填層に隣接する。ここで「隣接する」とは、両層とが実質的に接触していることを意味するものであり、第一段反応生成ガスを急冷するという視点から「実質的に接触している」ということの程度を考えるべきである。

隣接の最も典型的な態様は、触媒充填層と固体不活性材料の充填層とが何者をも介在させずに直接接触している場合である。両層の境界では触媒粒子と固体不活性材料の粒子が混合していることがふつうであり、また目的意識的に両粒子を両相境界を挟んである範囲にわたって混在させることもできる。

このような両層の直接接触の代りに、金鋼、目皿等の有孔隔壁を介して両層を接触させることもできる。この場合でも、この隔壁の開孔部で触媒粒子と固体不活性材料粒子との混合は生じるであろう。

(4) 温度制御

上記のような冷却部を反応部に隣接して設け、両部の温度を独立に制御して、反応部からの第一段反応生成ガスを 280°C 以下に急冷する。

本発明者らの実験によれば、アクロレンの自動酸化の速度は、アクロレンを収容する空間容積が大きいほど加速度的に増大すること(空間形状等により若干の差異がある)、見掛けの活性化エネルギーは $35 \sim 60 \text{ Kcal/モル}$ ($146 \sim 251 \text{ KJ/モル}$) であること、またアクロレン分圧に対して一～二次の範囲の依存性をもつこと等が判り、この結果から、アクロレンの自動酸化を抑制するには急冷することが効果的であることならびにガスの自由空間を小さくすることが重要であることが判明したのであるが、反応部に隣接して固体不活性材料の充填層を設けて冷却部とし、その温度を反応部とは別に制御するという本発明の要件はこの新しい事実の発見を具体化したものである。

急冷の程度は、先ず温度に関しては冷却部出口でのガス温が 280°C 以下、好ましくは 260

11

℃以下、であり、冷却部での滞留時間はできるだけ短くあるべきであつて、3秒以下、好ましくは2秒以下となるように管長及び外部熱媒体温度を設定する。なお、冷却後の温度の下限は、露点を上廻る温度であるが、必要以上の冷却は不経済であるから約200℃以上が好ましい。ちなみに、反応部出口での第一段反応生成ガスの温度は290～360℃程度である。

反応部の温度と冷却部の温度とを独立に制御するには、合目的な任意の手段がありうる。そのような手段の具体例のいくつかを挙げれば、たとえば、反応部と冷却部の境界附近で反応管と直交する仕切板を管外側に設け、熱媒体を個々独立に供給する方法、反応部と冷却部とが独立の構造物であつて、それぞれを管端部に有する管を正対する形で突き合せてフランジで結合する方法等がある。

(5) 具体的装置

第1～2図は、第一段反応装置の一例を模式的に示す側断面図(第1図)および同図X-Xで切った正断面図である。単位反応帯域を与える反応管1の複数が管板2および3によつて管束を構成して胴4内に收容されている。各反応管1の内部には、触媒充填層1Aおよび固体不活性材料の充填層1Bが收容されていて、それぞれ反応部および冷却部を構成している。

管束外の胴内空間は充填層1Aと1Bとの境界に相当する位置で仕切板5によつて仕切られており、反応部に臨む部分6および冷却部7に臨む部分7とにはそれぞれ入口8および10から出口9および11へと熱媒体が流通するようになっている。反応部に対する熱媒体は、ガス流の流れる方向と同じ方向に流れるようにするのが局部発熱を抑えて触媒充填層の温度分布を平滑化するのに有効である。

胴4の延長部はそれぞれ端板12および13で閉鎖され、それぞれにガス入口14およびガス出口15が設けられている。

第一段反応原料ガスは入口14から装置内に入り、各反応管内を通過して接触酸化および急冷を受けて、出口15から出る。このよ

12

うにして得られる第一段反応生成ガスは、分子状酸素およびスチームを補給されたのち、第二段反応装置へ送られる。

このような装置では、反応管1は、内径15～40mm、好ましくは15～25mm、のものが一般に適當である。長さは、たとえば2000～8000mm程度である。

2 第一段反応

(1) 原料ガス

本発明の他の特色の一つは、第一段反応に付すべきガスが、特定の条件にあることである。

すなわち、先ず、原料ガス中のプロピレン濃度は、通常用いられているものに比し著しく高く7～15%である。

反応器への入口圧力は0.4～1.5kg/cm²ゲージ、好ましくは0.6～1.2kg/cm²ゲージ、が適する。この範囲で工業的に充分高い生産性が得られ、これより高い圧力下では熱除去が困難となつて高い転化率の反応が出来なくなり、またこの圧力を下まわると圧力損失の面で装置上の不経済を生ずる。

分子状酸素/プロピレンモル比は、1.17～1.66、好ましくは1.20～1.50、である。1.17倍モル未満では高選択性触媒を用いてもプロピレン転化率を高くすることが困難となり、一方1.66倍モル超過では余剰の酸素を用いることになつて本発明目的に合わないとともに爆発限界を避ける為にも採用されない。

分子状酸素/プロピレンモル比がこの範囲内であれば、スチームの使用量はプロピレンに対し4倍モル以下の反応が可能である。本発明の目的からいつてスチームの使用量は2倍モル以下が好ましく、またスチームを用いない反応も可能である(すなわち、本発明でスチーム/プロピレンモル比 ≤ 4 ということは、この比が0の場合を包含するものである)。スチーム使用量はこのように少くても、スチームは原料空気を適当な温水と接触させて蒸気圧相当量と同伴させて用いることも可能であつて、たとえば反応生成ガスを冷却して得たアクリル酸水溶液から蒸留、抽出等によつてアクリル酸を分離した後の廃水を適当な温度に調節して原料空気と向流接

13

触させて水蒸気を同伴させる方法、或は凝縮性物質を大部分分離した後の生成ガス流を水と向流接触させてガス中に残存したアクリル酸および（または）アクロレンを吸収させた水を同様にして空気と接触させる方法等が採用できる。なお、爆発限界を避けるためにスチームの代替としてあるいはスチームに加えて他の不活性ガスたとえば窒素、二酸化炭素あるいは第二段出口ガスから生成物等を分離した廃ガス等を用いることも可能である。

原料ガスの混合過程では爆発限界内を通過するから、短時間に均一組成の混合ガスが得られるような構造の混合器を採用することが好ましい。このときの温度は、200℃以下、より安全には170℃以下、が推奨される。この混合ガスは、組成及び圧力により異なりけれども約300℃以上の高温では空間に滞留するとプロピレンがクールフレイムを発して燃焼する危険があるので、混合ガスを予熱する場合は約260℃以下として反応器へ導入することが好ましい。従つて、触媒の必要とする反応温度までの原料ガスの予熱を更に要するときは、反応管入口部へα-アルミナ、アラシウム、ムライト、カーボンランダム等の不活性物質粒を充填した予熱層を設ける方法が推奨される。

第一段反応用ガスは、上記したところを除けば従来公知のプロピレンをアクロレンへ気相酸化する場合のガスと本質的には変らない。従つて、分子状酸素としては、純酸素、空気、純酸素または空気と不活性ガスたとえば窒素、二酸化炭素との混合物が使用される。

(2) 反 応

第一段反応は、使用する触媒によつて異なるけれどもたとえば280～350℃の温度、ならびに2～10秒の接触時間、の条件で行なうのがふつうである。たとえば、Mo-Bi系多成分触媒を用いた場合は、反応温度290～340℃、接触時間3～8秒程度の条件の範囲内で使用される。

3 第二段反応

(1) 第二段反応装置

第二段反応装置は、上記第一段反応装置か

14

らの第一段反応生成ガスを空気およびスチームの添加後に受入れて主としてアクロレンをアクリル酸へ気相接触酸化することができる。第二段反応ではアクロレンの自動酸化の抑制を考慮しなくてもよいから、反応生成ガスの急冷は必須ではない。

従つて、触媒床に関して固定床、移動床、流動床その他の構造の装置が使用可能である。適当な装置の具体例の一つは固定床触媒を使用するものであるが、反応温度の制御の点から第一段反応に用いたような多管式熱交換器型が特に適当である（冷却部を設けなくてもよいことは上記した通りである）。

(2) 第二段反応原料ガス

第二段反応原料ガスは、第一段反応生成ガスに第二段反応に必要な分子状酸素およびスチームを補給したものである。

この追加の分子状酸素およびスチームは、第一段反応生成ガスに混合される前に均一に混合されているべきである。第一段反応生成ガスは280℃以下の温度とされてアクロレンの自動酸化（暴走的燃焼反応）は抑制されているが、このガスに空気を単に添加する場合はその混合過程で爆発性組成が形成されて危険だからである。第二段反応用原料ガスの組成を特定範囲に限定したのもこの目的のためであり、この両要件によつて第二段反応での爆発の危険は完全に回避している。

分子状酸素およびスチームの混合物を添加したのちの第二段反応原料ガスの組成は、第一段反応に供給した量との合計で、分子状酸素はプロピレンに対し1.75～2.5倍モル、スチームは1～5倍モルである。好ましくは、夫々1.8～2.1倍モルおよび1.5～4倍モルの範囲である。分子状酸素およびスチームがともに上記下限を下まわるとアクロレンの反応速度が低下し、アクリル酸の単流収率を高くすることができなくなる。上限を上まわる組成は、第二段反応へ供給するガス量が多くなるので、本発明目的に合わない。

なお、この補給用の分子状酸素源も空気が簡便であるが、スチーム源も第一段反応原料スチームと同様に、生成したアクリル酸水溶

15

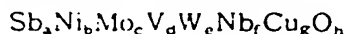
16

液からアクリル酸を分離した後の廃水または生成ガスからアクリル酸等生成物の回収のために補助的に用いた水等を適当な温度で補給空気と接触させる方法で得ることもできる。また、上記組成範囲を満足する限り、他の不活性ガス、たとえば第二段出口の廃ガスの一部、をリサイクルして使用することもできる。スチーム、空気および場合により他の不活性ガスの混合された補給ガス中のスチーム濃度は、生成ガス流へ混合する際の温度、圧力等で限界値が変わるので特定はできないけれども約20～80%の範囲が採用される。具体的には、実際の混合条件を設定し、その条件での爆発限界を測定して、これを回避するに要するスチーム濃度以上で且つ第二段へ供給する組成条件を満足する組成を決定する。

(3) 反 応

第二段反応に関しても、本発明は使用する酸化触媒に特徴を有するものではなく、従ってアクロレンを高い収率でアクリル酸に気相酸化することができる触媒はいずれも本発明で使用する可以使用。そのような触媒の具体例のいくつかは、前記した諸公報に開示されている。

本発明で使用するのに特に適当な触媒は、たとえば、反応温度220～320℃でアクロレンからのアクリル酸の単純収率が約90%以上、好ましくは約93%以上、の成績が得られるものである。このような触媒はMoおよびVを含む多成分触媒のなかから選ぶことができるが、たとえば下記の組成で表わされるものである（特開昭52-23589参照）。



ここで、a～hは各元素の原子比を表わし、a=100としたとき、b=15～150、c=10～500、d=5～150、e=0～100、f=0～100、g=0～50（但しf=0のときは*

g≠0）であり、hは酸素以外の元素の原子価を満足させる数。

第二段反応の触媒床の種類、構成その他に関しては、その性質に反しない限り、前記した第一段反応用の触媒床に関しての配慮が適用可能である。

反応装置も、前記した第一段反応装置と同様に、内径15～40mm、好ましくは15～25mm、の反応管からなる多管式熱交換器型のものが適当である。

第二段反応は、使用する触媒によつて異なるけれどもたとえば220～320℃の温度、ならびに1～10秒の接触時間、の条件で行なうことがふつうである。たとえば、Mo-V系多成分触媒を用いる場合は、反応温度230～290℃、接触時間1～4秒程度の条件範囲内で使用されることが多い。

(4) アクリル酸の回収

第二段反応生成ガスからのアクリル酸の回収は、常法により実施される。たとえば、生成ガスを100°～180℃に熱交換器で冷却したのち、重合禁止剤を含有する冷水または場合によつては冷却された反応生成液と雨滴状で向流接触させて凝縮させて、アクリル酸水溶液を得る。これから抽出、蒸留或は適当な水の共沸剤を用いて共沸蒸留等の方法でアクリル酸を単離することができる。

4 実施例

以下の実施例において、用語の定義は下記の通りである。

触媒組成=複合酸化物触媒を成分元素の原子比で表示。但し酸素については表示を省略

C₃=プロピレン

ACR=アクロレン

AA=アクリル酸

反応温度=反応器内熱媒体の平均温度

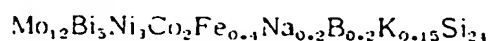
$$\text{接触時間 (秒)} = \frac{\text{充填触媒の見掛け容積(l)} \times 3600}{\text{反応温度、反応圧力下の原料ガス容積流速(l/h)}}$$

実施例1～3および比較例1、2

これらの実験は、第一段反応原料ガス組成の検討にのみ関するものである。

プロピレン酸化用触媒として次記組成の複合酸化物触媒を常法により調製した。粒径は5^φ×3

40 m/mとした。



反応器はステンレススチール製の二重管構造で内管が内径20m/m/長さ2200m/m、外管が内径100m/m/長さ1900m/mであつて、円管内

17

18

に触媒を充填し、内管外管間は熱媒体としてナイターを満たして攪拌によつて均一温度を保つ。反応管入口側に予熱層としてムライトボール（4° m/m）を200m/m充填し、上記触媒250mlを希釈剤としてムライトボール等量と混合して充填し、出口側管内はムライトボールを充填した。反応原料ガスは約180°Cに予熱し、空気とスチーム*

*とを混合し、次いでプロピレンを混合して反応管へ流通させ、反応管出口ではそこに設けた管式冷却器で約10°Cに冷却し、気液分離器を通し、ガスは圧調整して排出させた。原料ガス組成を変えたときの反応結果を表-1に示す。原料中のプロピレンが高濃度であつても本発明により特定された組成内であれば高収率で目的物が得られた。

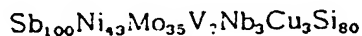
表 - 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
原料組成						
C ₃ '	%	9	12	14	9	12
スチーム	"	30	10	3	44	25
空 気	"	61	78	83	47	63
スチーム/C ₃ '	モル/モル	3.3	0.83	0.21	4.9	2.1
O ₂ /C ₃ '	"	1.43	1.37	1.25	1.09	1.11
反応温度	°C	310	310	320	320	320
反応圧力	kg/cm ² G	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
接触時間	秒	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
C ₃ ' 転化率	%	98.8	98.5	97.3	87.0	89.6
ACR収率	"	79.5	80.2	81.1	70.0	72.3
AA収率	"	12.1	11.7	9.3	10.6	10.9
ACR+AA収率	"	91.6	91.9	90.4	80.6	83.2
ACR+AA選択率	"	92.7	93.3	92.9	92.6	92.9

実施例 4、5 および比較例 3、4

これらの実験は、第二段反応原料ガス組成の検討にのみ関するものである。

実施例 1 で用いたと同型の反応器を二基用いて二段連続反応を実施した。第一段は実施例 2 そのまゝで用い、第二段は次記組成のクロロレン酸化用触媒を調整して用いた。粒径は 5° × 3 m/m とした。



この触媒 167ml を同量のムライトボールで希釈

表 - 2

して第一段反応管と同様にして第二段反応管へ充填した。各段の中間にノズルを設けて中間空気の送入を可能とし、この部分の配管は約 250°C に保った。反応原料ガスは実施例 2 と同条件で第一段反応管へ供給し、段間ノズルから空気とスチームの混合ガスを送入混合して第二段の酸化反応を行わせ、出口ガスは冷却して気液分離し、ガスは圧調整して排出させた。段間ノズルからの送入力を変えて第二段反応供給ガス組成を変化させたときの反応結果を表-2に示す。

		実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
第一段反応					
C ₃ ' 転化率	%	98.5	同 左	同 左	同 左
ACR収率	"	80.2	80.2	80.2	80.2
AA収率	"	11.7	11.7	11.7	11.7

		実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
<u>第二段原料^(*)</u>					
全流量	ℓ/h	257	240	200	240
組 成					
C ₃ '	%	7	7.5	9	7.5
スチーム	"	26.5	15	7.5	35
空 気	"	66.5	77.5	83.5	57.5
スチーム/C ₃ '	モル/モル	3.8	2.0	0.83	4.7
O ₂ /C ₃ '	"	2.00	2.17	1.95	1.61
反応温度	°C	260	265	270	270
反応圧力	kg/cm ² G	1.0	1.0	1.0	1.0
接触時間	秒	2.4	2.5	3.0	2.4
<u>通算反応結果</u>					
C ₃ ' 転化率	%	98.7	98.6	98.8	98.6
ACR収率	"	0.3	0.4	6.8	8.0
AA収率	"	87.8	87.6	81.4	79.9

(*) 第一段と中間で供給した合計量

実施例 6～9 および比較例 5～7

20 第一段生成ガス組成

これらの実験は、アクロレン自動酸化の抑制の検討にのみ関するものである。

第一段反応器出口に於けるアクロレン自動酸化量を知るべく、反応管に直結したステンレススチール管の温度と充填物を変えて、当該管内での反応量を測定した。第一段の反応条件は一定に保持し、生成ガス組成はほゞ次記の通りであつたが、個々の実験では反応管出口で急冷したときのガス組成を都度測定してこれに対するステンレススチール管出口での組成測定から反応量を計算した。

アクロレン	5.95%
アクリル酸	0.95 "
プロピレン	0.14 "
酸 素	4.80 "
スチーム	35.3 "
窒素その他	52.9 "

出口圧力 1.0kg/cm²ゲージ

管の設定条件と反応量の関係を表-3に示す。表中で反応量とは、アクロレンとアクリル酸の合計の収率低下(%)を示すものである。

表

3

	内 径 (mm)	長 さ (mm)	温 度 (°C)	滞留時間 (秒)	充 填 物 (mm)	反応量 (%)
実施例 6	27	1900	280	6.5	—	<0.2
" 7	"	"	320	"	ムライトボール(5°) (5°×2°×5)	<0.2
" 8	"	"	320	"	ステンレスラシヒリング	<0.2
" 9	21	830	320	1.8	10メッシュ金網 ^(*)	<0.2
比較例 5	27	1900	300	6.5	—	1.1
" 6	"	"	320	"	—	4.6
" 7	21	830	320	1.8	—	1.1

(*) 線径0.2mm、ステンレススチール製55g

21

実施例 6 と比較例 5 とから空間温度が 280°C 以下であれば滞留時間が長くても自動酸化量は 0.2 % 以下へ低減できること、実施例 7、8 と比較例 6 とから 320°C であつてもムライトボール、ステンレスラシヒリング等の充填物があれば自動酸化は著るしく抑制されて無視し得ること、実施例 9 と比較例 7 とから、金網でも同様効果があること等が明らかである。また、比較例 7 から内径 21 m/m 管で滞留時間 1.8 秒であつても 320°C で 1.1 % 反応損失があるから、第一段出口の冷却管を空

実施例 10

この実験は、二段連続反応に関するものである。

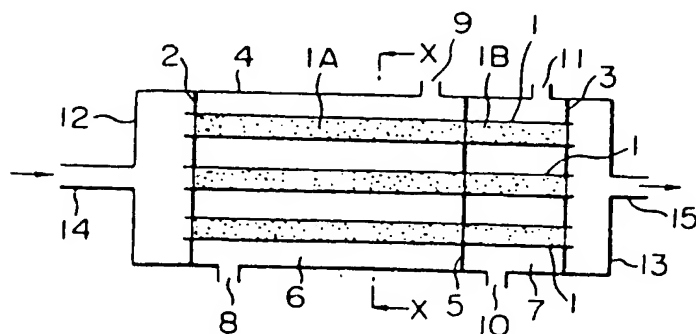
内径 20 m/m、長さ 3 m のステンレススチール製反応管 4 本からなり、胴側に熱媒体としてナイターを循環する方式の多管式熱交換器型反応器 2 基を第一段および第二段の反応器とし、この反応管と同径で長さ 800 m/m の反応管と正対する管 4 本を有しかつ胴側にナイターがエアバブリングによつて攪拌される方式の冷却部をフランジによつて第一段反応器出口に直結し、その直後に中間空気補給用のノズルを設けた。第二段反応器出口ガスは管式熱交換器で冷却し、気液分離器でアクリル酸水溶液を回収する。

第一段反応器に実施例 1 と同様にして調製した次記組成の触媒を各反応管当り 700 ml を、入口側 200 ml はラシヒリング 100 ml で希釈して充填し、反応管出口側空間はラシヒリングを充填した。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.15}\text{Si}_{21}$

冷却管はステンレススチール製 10 メツシュ金網約 55 g を各管には均一に充填した。第二段反応器へは、次記組成のアクロレン酸化用触媒を各反

第 1 図



22

応管当り 500 ml を、入口部は触媒 150 ml を 75 ml のラシヒリングで第一段反応管同様に充填した。

$\text{Sb}_{100}\text{Ni}_{43}\text{Mo}_{35}\text{V}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_3\text{Si}_{80}$

第一段反応器は 320°C、出口冷却器は 260°C、第二段反応器は 265°C に加熱し、原料ガスとしてプロピレン 12%、スチーム 10%、空気 78% の混合ガスを毎時 1960 リットル（0°C、1 気圧基準（以下同じ））の流速で第一段反応器へ供給し、中間ノズルからスチーム 40%、空気 60% の混合ガスを毎時 1120 リットルの流速で供給し、反応系の圧力は 1.0 kg/cm² ゲージに調圧してガスを流通させた。

反応結果は表 4 の通りであつて、第 3 日以降 60 日目まで経時的変化は全く認められず、各部の温度等に関して安定に運転することができ、またテスト終了後に冷却部、中間ノズル部その他を解体点検したところ異常はなかつた。

表 4

経過 日数	C ₃ 転化 率(%)	ACR 収率 (%)	AA 収 率 (%)	生成液中のア クリル酸濃度 (重量%)
1 日	98.8	0.1	86.5	46.1
3 日	98.3	0.2	87.6	46.7
60 日	98.1	0.2	87.8	46.9

25 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明での第一段反応装置の一例を模式的に示す側断面図、第 2 図は同図 X-X' で切った正断面図である。

1……反応管、1 A……反応部、1 B……冷却部、2, 3……管板、4……胴、1 2, 1 3……端板、1 4, 1 5……ガス入口および出口、5……熱媒体仕切板。

第 2 図

